JP2002249695

Title:

INK, WATER DISPERSION OF POLYMER PARTICLE AND WATER- BASED INK FOR INK-JET RECORDING

Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prepare an ink, a water dispersion of a polymer particle and water-base ink for ink-jet recording, each excellent in light resistance of a color image and having an excellent color producibility and color tone. SOLUTION: The ink comprises a metal complex dyestuff represented by formula (1), (2) or (3) (X&It;11> X&It;12> are each a group having an ability of forming a divalent chelate with a metal ion; Y&It;11> is an aromatic hydrocarbon ring group or a 5 or 6 member heterocyclic group relatively. FX&It;12> Y&It;12> X&It;12> X&It;12&g

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特別2002-249695 (P2002-249695A)

(43)公開日 平成14年9月6日(2002.9.6)

(51) Int.Cl.7	機別和号	FΙ	ゲーマコート*(参考)
C 0 9 D 11/00		C 0 9 D 11/00	2 C 0 5 6
B 4 1 J 2/01		B41M 5/00	E 2H086
B41M 5/00		B41J 3/04	101Y 4J039

審査請求 未請求 請求項の数7 OL (全 20 頁)

(21)出顯番号	特顧2001-284835(P2001-284835)	(71)出願人	000001270 コニカ株式会社
(22) 計順日	平成13年9月19日(2001.9.19)		東京都新宿区西新宿1 「目26番2号
		(72)発明者	本多 真理
(31)優先権主張番号	特順2000-390615 (P2000-390615)		東京都月野市さくら町1番地コニカ株式会
(32) 優先日	平成12年12月22日(2000.12.22)		社内
(33)優先権主張国	日本 (JP)	(72)発明者	福田 光弘
			東京都川野市さくら町1番地コニカ株式会
			社内
		(72)発明者	池水 大
			東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
			社内
			最終更に続く

(54) 【発明の名称】 インク、ポリマー粒子の水分散体及びインクジェット記録用水系インク

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 色画像の耐光性に優れ、良好な色再現性を示し、色調に優れたインク、ボリマー粒子の水分散体及びインクジェット記録用水系インクの提供。

「解決手段】 一般式1、2又は3の金属錯体色素を含有するインク。

(1)

$$M = \left[-X^{11} - L^{\frac{1}{2}} - \left(L^{\frac{1}{2}} - L^{\frac{1}{2}} \right)_{221} Y^{11} \right]_{21}$$

(2)
 $M = \left[-X^{11} - \left(L^{\frac{1}{2}} - L^{\frac{1}{2}} - X^{\frac{1}{2}} \right) \right]_{21}$
(3)
 $M = \left[-X^{12} - R - M - V^{\frac{1}{2}} \right]_{22}$

(X11、X12は金属イオンと2座の配位結合を形成 可能な基。Y11は芳香族炭化水素環基または5員、6 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)、一般式(2) 又は一 般式(3)で表される金属錯体色素を含有することを特 徴とするインク。 【作1】

$$M - \left\{ -X^{11} = L^1 - \left(L^2 = L^3 \right)_{m1} Y^{11} \right]_{m1}$$
一般式(2)

$$M \cdot \left[-X^{11} + L^4 - L^5 \right]_{n2} Y^{12}$$

一般式(3)

(式中X11、X12は、各々金属イオンと少なくとも2座 の配位結合を形成することが可能な基を表す。Y11は芳

(式中、 R¹²、 R¹³、 R¹³ 及 R¹³ 及 R¹⁸ 技好。 水素原子又は一個の置換差を表す。 R¹³、 R¹¹の少なく とも1つは一般式(4)の愛素原子と共に、少なくとも 2座の配位結合を形成可能な原子の集まりを表す。 R¹² は一般式(5)の窒素原子と共に少なくとも2座の配位 結合を形成可能な原子の集まりを表す。 R¹³、 R¹⁴の少なくとも1つは一般式(6)の窒素原子と共に少なくとも1次の配位結合を形成可能な原子の集まりを表す。 L⁷は窒素原子あるVは-CR¹⁶=を表し、L⁸は窒素原 子あるVは一CR¹⁷=を表し及びL¹²は窒素原子あるV 香族炭化水素環基または5員、6員の複素環基または-L6=Y14を表し、Y12、Y13、Y14は各々芳香族炭化 水素環基または5員、6員の複素環基を表す。L1、L6 は各々置換、無置換のメチン基又は窒素原子を表し、し 2. L3. L4. L5は各々置換、無置機のメチン基を表 す。Mは金属イオンを表し、m1、m2は各々0、1、 2又は3の整数を表し、n1、n2、n3は各々1、2 または3の整数を表す。一般式(1)においてX11、Y 11が、一般式(2)においてX11、Y12が、一般式 (3)においてX12、Y13が、シラノール基と水素結合 可能な基を2個以上有し、2個以上有する基がすべて同 じであっても異なっていても良く、前記一般式(1)、 一般式(2)または一般式(3)で表される金属錯体色 素は実質的に水不溶性で且つ有機溶剤可溶性である。) 【請求項2】 前記シラノール基と水素結合可能な基が スルホンアミド基、リン酸アミド基又はスルファミド基 であることを特徴とする請求項1に記載のインク。 【請求項3】 前記X11が下記一般式(4)、(5). (6) 又は(7)で表されることを特徴とする請求項1 又は2に記載のインク。 【化2】

一般式(5)

-40-717

は一CR1®=を表し、R16、R17及びR1®は水素原子あるいは一個の置換基を表し、R18、R16、R17及びR18 の少なくとも一つは一般式(7)の選素原子とともに、 少なくとも2座の配位結合を形成可能な原子の集まりを 表す。)

【請求項4】 前記X¹²が下記一般式(8)、(9)、 (10)又は、(11)で表されることを特徴とする請 求項1又は2に記載のインク。 【化3】

(式中、R10、R11、R12、R13、R14及びR15は水素 原子又は一価の置換基を表す。R10、R11の少なくとも 1つは一般式(8)の窒素原子と共に、少なくとも2座 の配位結合を形成可能な原子の集まりを表す。R12は一 般式(9)の窒素原子と共に、少なくとも2座の配位結 合を形成可能な原子の集まりを表す。R13、R14の少な くとも1つは一般式(10)の容素原子と共に、少なく とも2座の配位結合を形成可能な原子の集まりを表す。 L7は螢素原子又は-CR16 (CR19) -を表し、L8は 容素原子あるいは-CR17=を表し、L9は窒素原子、 または、-CR18=を表し、R16、R17、R18及びR19 け水素原子あるいは一価の置換基を表し、R16 R16 R17、R18及びR19の少なくとも一つは一般式(11) の窒素原子とともに、少なくとも2座の配位結合を形成 可能な原子の焦まりを表す。)

【請求項5】 前記一般式(1)、(2)又は(3)で 表される金属錯体色素を含有することを特徴とするポリ マー粒子の水分散体

【請求項6】 請求項5に記載のポリマー粒子の水分散 体を含有することを特徴とするインクジェット記録用水 系インク

【請求項7】 前記ポリマー粒子の平均粒径が20~2 〇〇nmであることを特徴とする請求項6に記載のイン クジェット記録用水系インク.

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の屋する技術分野】本発明は、特定(金属錯体) の色素を含有するインク、特定 (金属錯体) の色素を含 有するポリマー粒子の水分散体、ポリマー粒子の水分散 体を含有するインクジェット記録用水系インクに関する ものである.

[0002]

【従来の技術】インクジェット記録において、特に、色 調と色方式は、ピエゾ素子の電気-機械変換により液滴

を圧力吐出させる方式、電気-熱変換により気泡を発生 させて液滴を圧力吐出させる方式、静電力により液滴を 吸引吐出させる方式等に大別される。

【0003】インクジェット用のインクは、たとえば上 記から選択される記録方式に適合すること、高い記録画 像濃度を有し色調が良好であること、耐光性、耐熱性お よび耐水性といった色面像堅牢性に優れること、被記録 媒体に対して定着が速く記録後ににじまないこと、イン クとしての保存性に優れていること、毒性や引火性とい った安全性に問題がないこと、安価であること等が要求 される。

【0004】このような観点から、種々のインクが提 案、検討されているが、前記要求の多くを同時に満足す るようなインクはいまが開発されていない。

【0005】イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックを 用いたカラー画像記録においては、たとえばC.I.イ ンデックスに記載されている従来から公知のC.I.ナ ンバーを有する染料、顔料が広く検討されてきた。

【0006】C. I. アシッドレッド52のようなキサ ンテン系、C. I. ダイレクトレッド20のようなアゾ 系の水溶性染料を使用したものが知られているが、 前者 は耐光性のような堅牢性に問題を有し、後者は色調の鮮 明性に欠けるといった色再現性に問題があった。

[0007]

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、色画 像の耐光性に優れ、色調に優れたインク、ポリマー粒子 の水分散体及びインクジェット記録用水系インクを提供 することにある。

[0008]

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は以下 の構成により達成される.

【0009】1. 前記一般式(1)、一般式(2)又は 一般式(3)で表される金属錯体色素を含有することを 特徴とするインク。

【0010】2. 前記シラノール基と水素結合可能な基 がスルホンアミド基、リン酸アミド基又はスルファミド 基であることを特徴とする前記1に記載のインク。

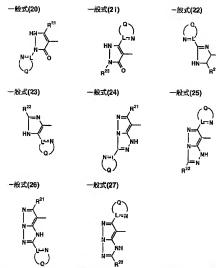
- 【0011】3. 前記X¹¹が前記一般式(4)、 (5)、(6)又は(7)で表されることを特徴とする
- 前記1又は2に記載のインク。
- 【0012】4. 前記X12が前記一般式(8)、
- (9)、(10)又は、(11)で表されることを特徴とする前記1又は2に記載のインク。
- 【0013】5. 前記一般式(1)、(2)又は(3) で表される金属錯体色素を含有することを特徴とするポ
- リマー粒子の水分散体 6. 前記5に記載のポリマー粒子の水分散体を含有する ことを特徴とするインクジェット記録用水系インク
- 7. 前記ポリマー粒子の平均粒径が20~200nmで あることを特徴とする前記6に記載のインクジェット記 録用水系インク。

【0014】以下、本発明を更に詳細に述べる。一般式

【0015】X¹¹としては下記一般式(12)~(1 9)で表されるものが特に好ましい。X¹²としては下記 一般式(20)~(27)で表されるものが特に好ましい。 【0016】

【0016】 【化4】

[0017]



【0018】 東中、R²¹、R²²、R²³は各々水業原子、ハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子)又は一面電機基(例えばアルヤル基、プリール基、ヘテロ環基、アシル書、アドノ基、アルロキシ基、アルロキシオルボニル基、シを表し、Rでは水がエル基、アシル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、アシルアミノ素、アルコキシカルボニル基、)を表す。 Lは炭素原子又は健素原子と表し、Qはしとともに合窒素複素環を形成する原子を表し、Qはしとともに合窒素複素環を形成する原子を表し、Qはしとともに合窒素複素環を形成する原子を表し、Qはしとともに合窒素複素環を形成する原子を表す。

【0021】これらの環は更に他の炭素環(例えばベンゼン環)や複素環(例えばゼリジン環)と縮合環を形成してもよい。環上の置換基としてはアルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アンル基、アトロ基、シアノ基、アンルアミノ基、アルコキシ基、ヒドロキシル

基、ヒドロキシル基の塩、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子等であり、それらの基は更に置換されていても良い。

【0022】一般式(1)、(2)、(3)において、 X¹¹、Y¹¹、Y¹²、X¹³、Y¹³は、被記様媒体中のシラ ノール基と水業結合可能で基を2個以上有し、2個以上 有する基がすべて同じであっても異なっていても良い。 【0023】上記、被記様媒体中のシラノール基と水素 結合可能で基としては、スルホンアミド基、リン酸アミ ド基又はスルファミド基が本発明の効果をより奏する点 で料ましい。

【0024】前記ヒドロキシル基の塩は、下記一般式(28)で表される。

一般式 (28)

- O⁻ M⁺ 式中、M⁺は、1 価の有機又は無機のカチオンを表し、 無機のカチオンとして好ましくはナトリウム、カリウム のカチオンが挙げるれる。

【0025】有機のカチオンとしては有機塩基のプロトン付加体もしくは4級アンモニウムカチオンが好ましく、有機塩基として好ましくはアルキルアミン(例え

ば、メチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン など)、アリールアミン(例えば、アニリン、ジフェニ ルアミン、N, N-ジメチルアニリンなど)、アミジン 類 (ベンズアミジン、アセトアミジン、1,5-ジアゾ ビシクロ(4.3.0)-5-ノネン.1.8-ジアザ ビシクロ(5.4.0)-7-ウンデセンなど).グア ニジン類(例えばテトラメチルグアニジン、ジフェニル グアニジンジメチルジフェニルグアニジン、ジピペリド グアニジン、ビスグアニジンなど)、含窒素複素環化合 物(例えば、ピリジン、キノリン、イミダゾール、ピロ リジン、モルホリン、4-N, N-ジメチルアミノピリ ジンなど) が挙げられる。4級アンモニウムカチオンと しては例えばテトラメチルアンモニウム、テトラエチル アンモニウム、トリメチルベンジルアンモニウム、テト ラブチルアンモニウムなどのカチオンが挙げられる。 【0026】以下に前記一般式(1),一般式(2)及 び一般式(3)で表わされる色素の具体例を示すが、本 発明はこれらに限定されるものではない。 [0027]

【化6】

[0028]

[0030]

[0031]

[0032]本発明の一般式(1)、一般式(2)及び一般式(3)で表わされる金属語体色素が実質的に水不等性とは、水にする溶解症が、1質量%以下を表し、0.01質量%以下をあることがより好ましい。実質的な一般溶剤「溶性とは、有機溶剤」が表現解解としては、具体的に、トルエン、節酸エチル、メチルエチルクトン、アヒン、ジクロロメタン、ジクロロエタン、テトラヒドロフランなどが挙げられた。

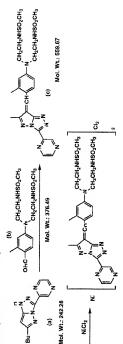
「はいまった」というなどが挙げられ、好ましくは節酸エチルが挙げられる。

【0033】次ぎに、本発明の一般式(1)、(2)及び(3)の色素の合成例を示す。

合成例1 (例示色素D-11の合成)

[0034]

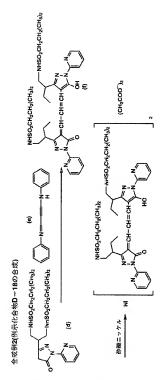
【化11】



【0035】200mlナスフラスコ中に化合物(a) 5.0g、化合物(b)9.0g及びトルエン120m 1を入れ、ヒペリジン1.76gを加えて3時間加熱還 流する。その検室温まで治却すると、赤色の結晶が折出 した。折出物を5別し、エタールーで洗浄し、赤色の結 晶9.5g(化合物(c))を82%の収率で得た。N MRスペラトル及びmassスペクトルにより目的物で あることを確認した。

【0036】代合物(c)2、0gをメタノール20m 1に懸濁撹拌し、これに塩化ニッケル6水和物0.50 東をメタノール10m1に溶解と元済を加えた。2時 間加熱運流し、その検冷却すると金鳳光沢を有する緑色 結晶が併出した。これをろ別し、メタノール20m1で 水冷下撹拌洗浄を2度続返し、乾燥して、目的の金属絹 体色素(例示巻型)11261.65g/青冷。

[0037]合成例2 (例示色素D-18の合成) [0038] [化12]



[0039]100mlナスフラスコ中に化合物(d)6.3g、化合物(e)1.9g、DMF50mlを加また、富温で撹拌しながらここにトリエチルアミン1.7gを滴下する。一度完溶しそのまま室温で2時間撹拌する。析出した結晶をろ別し、アセトン洗浄し乾燥して4.7gの赤色結晶(化合物(f))を得た。NMRスペクトル、massスペクトルにより目的物であること

を確認した。

【0040】代合物(f)2.0gをメタノール20m 1に懸高機拌し、これに酢酸ニッケル4水和物0.32 gをメタノール10m1に溶解した溶液を加えた、30 分加燃塩塩し、その後冷却すると金属状況を有する緑色 結晶が折出した。これをろ別し、メタノル20m1で 水冷で脂拌洗浄を2度縁返し、乾燥して、目的の金属絹 体色素 (例示色素D-18)を1.35 g 得た。 【0041】本発明の一般式(1)、(2)及び(3) の色素を含有するインクは水系インク、油系インク、固 体(相変化)インク等、種々に用いることができるが、 水系インクを特に好ましく用いることができる。 【0042】水系インクは、本発明の色素の他に溶剤と して水と水溶体右線溶解を一般に伸用する。

【0043】水溶性有機溶媒の例としては、アルコール 類(例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、 イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、セカ ングリーブタノール、ターシャリーブタノール、ペンタ ノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、ベンジル アルコール等)、多価アルコール類(例えば、エチレン グリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリ コール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコー ル ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコー ル. ブチレングリコール. ヘキサンジオール. ペンタン ジオール、グリセリン、ヘキサントリオール、チオジグ リコール等)、多価アルコールエーテル類(例えば、エ チレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコ ールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチ ルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテ ル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチ レングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコ ールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブ チルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル アセテート、トリエチレングリコールモノメチルエーテ ル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、エチ レングリコールモノフェニルエーテル、プロピレングリ コールモノフェニルエーテル等)、アミン類(例えば、 エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノー ルアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチル ジエタノールアミン、モルホリン、N-エチルモルホリ ン、エチレンジアミン、ジエチレンジアミン、トリエチ レンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ポリエチ レンイミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、テト ラメチルプロピレンジアミン等)、アミド類(例えば、 ホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N -ジメチルアセトアミド等)、複素環類(例えば、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、シクロヘキ シルピロリドン、2-オキサゾリドン、1、3-ジメチ ル-2-イミダゾリジノン等)、スルホキシド類(例え げ、ジメチルスルホキシド等)、スルホン類(例えば、 スルホラン等)、尿素、アセトニトリル、アセトン等が 挙げられる。

【0044】上記のような水系インクには、色素を種々の分散機(例えば、ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミル、アジテークーミル、ヘンシェルミオサー、コロイドミル、超音波ホモジナイザー、バールミル、ジェットミル、オングミル等)を用いて微粒子化すん。

るか、カアセル化するか、あるいは可溶である有機溶解 に色素を溶解した後に、高分子分散例や界面活性利と もにその溶解系に分散させることができる。このよな 水系インクの具体が側製法については、例えば特問平5 -148436号、同5-295312号、同7-97 541号、同7-82515号、同7-118584号 等の公解に記載の方法を参照することができる。

【0045】油系インクは、本発明の色素の他に溶媒と して有機溶媒を使用する。油系インクの溶媒の例として は、上記水系インクにおいて水溶性有機溶媒として例示 したものに加えて、アルコール類(例えば、ペンタノー ル、ヘプタノール、オクタノール、フェニルエチルアル コール、フェニルプロピルアルコール、フルフリルアル コール、アニルアルコール等)、エステル類(エチレン グリコールジアセテート、エチレングリコールモノメチ ルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチ ルエーテルアセテート、プロピレングリコールジアセテ ート、酢酸エチル、酢酸アミル、酢酸ベンジル、酢酸フ ェニルエチル、酢酸フェノキシエチル、フェニル酢酸エ チル、プロビオン酸ベンジル、安息香酸エチル、安息香 酸ブチル、ラウリン酸ブチル、ミリスチン酸イソプロピ ル、リン酸トリエチル、リン酸トリブチル、フタル酸ジ エチル、フタル酸ジブチル、マロン酸ジエチル、マロン 酸ジプロピル、ジエチルマロン酸ジエチル、コハク酸ジ エチル、コハク酸ジブチル、グルタル酸ジエチル、アジ ピン酸ジエチル、アジピン酸ジプロピル、アジピン酸ジ ブチル、アジピン酸ジ (2-メトキシエチル)、セバシ ン酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジブチ ル、マレイン酸ジオクチル、フマル酸ジエチル、フマル 酸ジオクチル、ケイ皮酸-3-ヘキセニル等)、エーテ ル類(例えば、ブチルフェニルエーテル、ベンジルエチ ルエーテル、ヘキシルエーテル等)、ケトン類(例え ば、ベンジルメチルケトン、ベンジルアセトン、ジアセ トンアルコール、シクロヘキサノン等)、炭化水素類 (例えば、石油エーテル、石油ベンジル、テトラリン、 デカリン、ターシャリーアミルベンゼン、ジメチルナフ タリン等)、アミド類(例えば、N,N-ジエチルドデ カンアミド等) が挙げられる。

【0046】上記のような油系インクにおいて、色素は そのまま溶解させて用いることができ、また樹脂状分散 剤や結合剤を併用して分散または溶解させて用いること もできる。

【0047】このような油級インクの具体的調要技たつ いては、精開マラー231975号、特表ギラー50883号等の公帳に記載の方法を参照することができ る。固体(相変化)インクは、本発明のインクの他に溶 様として登温でに関係であり、かつインタの加熱機に は溶離した液体状である相変化溶媒を使用することがで

【0048】このような相変化溶媒としては、天然ワッ

クス (例えば、密ロウ、カルナウバワックス、ライスワ ックス、木ロウ、ホホバ油、鯨ロウ、カンデリラワック ス、ラノリン、モンタンワックス、オゾケライト、セレ シン、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワッ クス、ペトロラクタム等)、ポリエチレンワックス誘導 体、塩素化炭化水素、有機酸 (例えば、パルミチン酸、 ステアリン酸、ベヘン酸、チグリン酸、2-アセトナフ トンベヘン酸、12-ヒドロキシステアリン酸、ジヒド ロキシステアリン酸等)、有機酸エステル(例えば、上 記した有機酸のグリセリン、ジエチレングリコール、エ チレングリコール等のアルコールとのエステル等)、ア ルコール (例えば、ドデカノール、テトラデカノール、 ヘキサデカノール、エイコサノール、ドコサノール、テ トラコサノール、ヘキサコサノール、オクタコサノー ル、ドデセノール、ミリシルアルコール、テトラセノー ル、ヘキサデセノール、エイコセノール、ドコセノー ル、ピネングリコール、ヒノキオール、ブチンジオー ル、ノナンジオール、イソフタリルアルコール、メシセ リン、テレアフタリルアルコール、ヘキサンジオール、 デカンジオール、ドデカンジオール、テトラデカンジオ ール、ヘキサデカンジオール、ドコサンジオール、テト ラコサンジオール、テレビネオール、フェニルグリセリ ン、エイコサンジオール、オクタンジオール、フェニル プロピレングリコール、ビスフェノールA、パラアルフ ァクミルフェノール等)、ケトン(例えば、ベンゾイル アセトン、ジアセトベンゼン、ベンゾフェノン、トリコ サノン、ヘプタコサノン、ヘプタトリアコンタノン、ヘ ントリアコンタノン、ヘプタトリアコンタノン、ステア ロン、ラウロン、ジアニソール等)、アミド(例えば、 オレイン酸アミド、ラウリル酸アミド、ステアリン酸ア ミド、リシノール酸アミド、パルミチン酸アミド、テト ラヒドロフラン酸アミド、エルカ酸アミド、ミリスチン 酸アミド、12-ヒドロキシステアリン酸アミド、N-ステアリルエルカ酸アミド、N-オレイルステアリン酸 アミド、N, N'-エチレンビスラウリン酸アミド、 N. N'-エチレンビスステアリン酸アミド、N, N' -エチレンビスオレイン酸アミド、N、N' -メチレン ビスステアリン酸アミド、N,N'-エチレンビスベヘ ン酸アミド、N, N'-キシリレンビスステアリン酸ア ミド、N, N' - プチレンビスステアリン酸アミド、 N, N' -ジオレイルアジピン酸アミド、N, N' -ジ ステアリルアジピン酸アミド、N、N' -ジオレイルセ バシン酸アミド、N、N'-システアリルセバシン酸ア ミド、N, N' -ジステアリルテレフタル酸アミド、 N. N' -ジステアリルイソフタル酸アミド、フェナセ チン、トルアミド、アセトアミド、オレイン酸2量体/ エチレンジアミン/ステアリン酸(1:2:2のモル 比)のような2量体酸とジアミンと脂肪酸の反応生成物 テトラアミド等)、スルホンアミド (例えば、パラトル エンスルホンアミド、エチルベンゼンスルホンアミド、

ブチルペンゼンスルホンアミド等)、シリコーン類(例えば、シリコーンSH6018 (東レシリコーン)、学)
リコーンKR215、216、220 (活越シリコーン)、学)、クマロン類(例えば、エスクロンG 90 (新日熊化学)等)、コレステロール、バルミチン数はアンテロール、ドリスチン酸コレステロール、メリンン酸コレステロール、メリンン酸コレステロール、メリンン酸コンステロール、メリンン酸ナッカロース、パへン酸サッカロース、ラリンをサッカロース、メラリンをサッカロース、ステリンをサッカロース、ステン能ラクトース、メリンとかりカース、ステンをデッカロース、ステンをデッカロース、ステンをデッカロース、ステンをデッカロース、ステンをデッカロース、ステンをデッカロース、ステンをデッカロース、ステンをデッカロース、ステンをデッカロース、ステンをデッカロース、ステントス、バンをデントース、ラリンをデッカロース、ステンをデッカロース、ステンをデッカロース、ステンをデッカロース、ステンをデッカース、ステンをデッカース、ステンをデッカロース、ステンをデッカロース、ステンをデッカで表示している。

【0049】固体インクの固体-液体相変化における相 変化温度は60℃以上であることが好ましく、80~1 50℃であることがより好ましい。

【0050】上記のような固体インクにおいて、加熱した溶剤状態の溶媒に本発明の色素をそのまま溶解させて 用いることができ、また樹脂状分散剤や結合剤を併用して分散または溶解させて用いることもできる。

【0051】このような固体インクの具体的調製法については、特開平5-186723号、同7-70490号等の公報に記載の方法を参照することができる。

【0052】上記したような水系、油系、固体の各イン クは、その飛翔時の粘度として40cps以下が好まし く、30cps以下であることがより好ましい。

【0053】上配インクは、その飛翔時の表面限力として2×10ペN/cm以上が拵ましく、3.0×10ペペー8.0×10ペN/cmであることがより狩ましい。 【0054】本発明の色楽は、全インク質量の0.1~ 25質量%の範囲で使用されることが狩ましく、0.5 ~10質量%の範囲であることがおましく、0.5

【00551】上配インクは、吐出安定性、プリントへッドやインクカートリッジ連合性、保存安定性、画像保存性、その他の諸性能向上の目的に応じて、私定側整剂、表面張力側整剂、比抵抗調整剂、皮膜形成剂、分散剂、料面活性剂、源外線吸収剂、酸化防止剂、退也防止剂、防试小剂、防磷矿等を抵加することもできる。

【0056】上記インクは、その使用する記録方式に関して特に制約はないが、特にオンデマンド方式のインク ジェットプリンタ用のインクとして好ましく使用することができる。

【0057】オンデマンド型方式としては、電気一機械 変換方式(例えば、シングルキャビティー型、グブルキ ャビティー型、ベンダー型、ピストン型、シェアーモー ド型、シェアードウォール型等)、電気一熱突換方式 (例えば、サーマルインクジェット型、パブルジェット (登録歯膜) 要等)、青電級方式(例えば、電界制能 型、スリットジェット型等)、放電方式(例えば、スパークジェット型等)などを具体的な例として挙げることができる。

【0058】請求項5の発明のポリマー粒子の水分散体 は前記一般式(1)、(2)及び(3)で表される金属 錯体色素を含有することを特徴としている。

[0059]本発明のポリマー粒子の水分散体は、前記 本発明の金属錯体色素を含有するポリマーのサスペンジ ョンからなり、該サスペンジョンは各乳化法で製造する ことができる。

[0066]乳化法としては、各種の方法を用いることができる。それらの例は、例えば「機能性乳化剤・乳化 技術の進歩と応用照開・ンエムシー」の86ページの 記載記載されている。本発明においては、特に、超音 波、高速回転せん斯、高圧による乳化分散装置を使用す ることが解えい。

【0061】超音波による乳化分散では、いかゆるバッナ式と連続式の2通りが使用可能である、バッチ式は比較的少量の作態に進し、速速式は大量の作取に適する。連続式では、たとえば、UH-600SR (株式会社工工エムデー製)のような装置を用いることができる。。このような連続式の場合、超音波の照射時間は、分散室容積、汚遺、準循環回数で求められることができる。経管波明射速度が複数ある場合は、それぞれの照射時間の合計として求められる、超音波の照射時間は3秒以上であり、3秒未満で乳化が完了するのであれば、超音波乳化分散装置を用いることはない。

[0062]また、照射時間が10,000秒以上であると、工程の負荷が大きく、乳化剤の再選択などにより 乳化分散時間を短くすることが必要がある。従って、好ましくは、10~2,00秒である。

[0063]高速回転せん即による乳化分散製置として は、「機能性乳化剤・乳化技術の進歩と応用限間シーエ ムシー」の255~256ページに記載されているよう なディスパーミキサー、同251ページに記載されているようなホモミキサー、同256ページに記載されているようなホモミキサー、同256ページに記載されているようなカルトラミキサーなどが使用できる。これらの 分散装置は、乳化分散時の液粘度によって使いわけることができる。

【0064】これらの高速回転せん断による乳化分散機 では、撹拌翼の回転数が重要である。ステーターとのク リアランスは通常0.5mm程度で、極端に狭くはでき ないので、せん断力は主として撹拌翼の周速に依存す

[0065] 周遠が5m/s-150m/sであれば本発明の乳化・分散に使用できる。周遠が遅い場合、乳化 卵間を延ばしら小粒径化が速成できない場合が多く、 150m/sにするにはモーターの性能を極端に上げる 必要がある。更に好ましくは20-100m/sである。 【0066】高圧による乳化分散では、LAB2000 (エスエムデー社製)などが使用できるが、その乳化・ 分散能力は、該料にかけられる圧力に依存する。圧力は 9.8×10°~4.9×10°Pロが好ましい。また必 要に応じて数限乳化・分散を行い、目的の始盤を得るこ とができる。圧力が低すぎる場合、何度乳化分散で行る目的の対盤は達成できない場合が多く、一方圧力を 4.9×10°Pロにするためには、装置に大きな負荷 がかかり実用的ではない。従って、更に舒ましくは4.9×10°-2、0×10°Pロである。

【0067】これらの乳化・分散装置は単独で用いても よいが、必要に応じて組合せて使用するとも可能であ 。コロイドミルや、フォロージェットミキサなども単 独では本発明の目的を達成できないが、本発明の装置と の組合せにより、規時間で乳化・分散を可能にするなど 本発明の効果をあることが可能である。

【0068】また、本発明のボリマー粒子の水分散体は、上記の装置を用いるほか、いわゆる転相乳化によって製造することが可能である。

【0069】ここで、転相乳化は、上配ポリマーを、上 配色素と共にエステル、ケトンなどの有機溶剤に溶解さ は、必要に応じて中和利を加えて該ポリマー中のカルボ キシル基をイオン化し、次いで水相を加えた後、上記有 機溶剤を留去して水系に転相することからなる。転相が 売打した後、条後似圧下に加速することにより、上記エ ステル、ケトン系溶剤を除去すると共に、所定量の水を 除去して、所図の濃度を有する本発明のポリマー粒子の 水分散体が得られる。

【0070】上記ポリマーとしては、その数平均分子量が500~10000であることが、印刷像のインクの耐久性及びサスペンジョンの形成性の点から好ましい。該ポリマーのガラス隊形象(Tg)は、各種門いることが可能であるが、用いるポリマーのブラ、少なくとも「10071】上記ポリマーについては、その種類、物性などが例えば、POLYMER HANDBOOK第4版(JOHN WILEY&SONS, INC.)に記載されている。

【0072】 製体的には、ボリエチレン、ボリアロビレン、ボリスチレン、ボリ塩化ビニル、ボリ商散ビニル、ボリアカリル酸(メタクリル砂) エステル、ボリアロートリル、ボリビニルアチラール、ボリビニルアルコール、ボリエチレンテレフタレート、アルキド樹脂、マレイン酸砂脂、ウレタンゴム、ボリカーボネート、ナイロン、ボリウレクメ、ボリエーメンオキシド、ボリアロビレンオキシド、ボリホルムアルデヒド、エボキシ樹脂などが維持される。

【0073】これらのポリマーは置換基を有していてもよく、その置換基は直鎖状、分岐、或いは環状構造をとっていてもよい。

【0074】上記特定の官能基を有するポリマーは、各機のものが市販されているが、常法によって合成することもできる、又、これらの共重合体は、例えば1つのポリマー分子中にエポキシ基を導入しておき、後に他のポリマーと輸出合させたり、光や放射線を用いてグラフト報合を行っても得られる。

【0075】請求項6、7の発明は、インクジェット記録用水系インクが前記ポリマー粒子の水分散体を含有していることを特徴としている。

【0076】本発明においては、前記ポリマー粒子の平均粒径が20~200nmであることが本発明の効果をより奏する点で好ましい。

【0077】インクジェット記録用水系インクは、イン クジェット記録用のインクとして以外に、例えば、一般 の万年筆、ボールベン、サインベン等の筆記具用のイン クとしても使用可能である。

【0078】サスペンジョンを乾燥し、微粒の粉体を得ることもできる。得られた粉体は、電子写真のトナーなどにも使用可能である。

【0079】インクジェット記録用水系インクは、吐出 安定性、プリントヘッドやインクカートリッジ適合性、 保存安定性、画像保存性、その他の諸性能向上の目的に 応じて、前述した従来公知の各種添加剤、例えば、多価 アルコール型の機な温潤剤、シリコーン系等の消泡剤、 お民興整剤、長面張力調整剤、比抵抗調整剤、皮膜形成 剤、分散剤、界面活性剤、紫外線吸収剤、酸化助止剤、 退色防止剤、クロロメチルフェノール系等の防蝕剤及び 、 又はEDTA等のキレート剤、又、亜硫酸塩等の酸素 吸収剤等、防糖剤等を添加することもできる。

【0080】湿潤剤としては、例えば、エチレングリコ ール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、 トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、 ポリエチレングリコール、グリセリン、ジエチレングリ コールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノー n-ブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエ ーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチ レングリコールモノブチルエーテル、メチルカルビトー ル、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、エチル カルビトールアセテート、ジエチルカルビトール、トリ エチレングリコールモノメチルエーテル. トリエチレン グリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコール モノメチルエーテル等の多価アルコール及びそのエーテ ル、アセテート類、N-メチル-2-ピロリドン、1. 3-ジメチルイミダゾリジノン、トリエタノールアミ ン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド等の含窒素化 合物類、ジメチルサルフォキサイドの一種又は二種以上 を使用することができる。これらの湿潤剤の添加量に特 に制限はないが、上記インク中に好ましくは0.1~5 0質量%配合することができ、更に好ましくは0.1~ 30質量%配合することができる。

[0081]分散剤と「Cは、特に制限されるものではないが、そのHLB値が8~18であることが、分散剤 としての効果が発見、サスペンジョンの粒子をの増大 抑制効果がある点から好ましい。分散剤として市販品も 使用することができ、例えば、花王(株)製の分散剤デ モールSNB、MS、N、SSL、ST、P(商品名) が挙げられる。

[0082] 分散剤の添加量に特に削限はないが、本発明のイングェット記録用水深インプ中に、0.01~ 01重第総合含れることがおましい。該化合物の添加量が0.01質単%に満たないとサスペンジョンの小ジョンの配径が増大したりサスペンジョン変定性が低下し、ゲル代するおそれがあるので、上記範囲内とすることが好ましい。

【0083】清徳州としては、特に制限なく、市販品を使用することができ、例えば、信婦シリコーン社製のK 796、66、69、KS68、604、607A、6 02、603、KM73、73A、73E、72、72 A、72C、72F、82F、70、71、75、8 0、83A、85、89、90、68-1F、68-2 F (商品名) 奉が挙げられる。

【0084】これら化合物の添加量は特に制限はないが、本発明のインクジェット記録用水系インク中に、

0.001~2質量%添加されることが好ましい。該化合物の添加量が0.001質量%未満であるとインク調動時に治が発生し馬く、又、インク内での小池の除去が難しく、2質量%を超えると池の発生は抑えられるものの、印字の際、インク内でハジキが発生し印字品級の低下はこる場合があるので、上記範囲内とすることが好ましい。

【0085】請求項6、7の発明のインクジェット記録 用本系インクは、前述した、特にオンデマンド方式のイ ンクジェットプリンタ用のインクとして好ましく使用す ることができる。

【0086】オンデマンド型方式としては、前途した如 く、電気一機構変換方式(例えば、シングルキャビティ 一型、ダブルキャビティー型、ベンダー型 ヒストン 型、シェアーモード型、シェアードウォール型等)、電 気一熱変換方式(例えば、サーマルインクジェット型、 がブルジェット型等)、静電破引方式(例えば、電界制 御型、スリットジェット型等)、放電方式(例えば、ス バークジェット型等)などを具体的な例として挙げるこ とができる。

[0087]

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明 するが、本発明の実施態様はこれらに限定されるもので はない。

【0088】実施例1

表1に記載の組成を有する各インク組成物を用いて、イ

ンクジェットプリンタMJ-5000C(セイコーエア ソン株式会社製、電気・機械受験方式)によって、イン ジェット用専用紙スーパーファイン専用紙MJSP1 (セイコーエアソン社製)上に記録した記録各得た。 [0089]これらの試料を用いて、耐光性、色調の評 値を行った結果を表1に示す。尚、表10名化合物量の 値位はインクにと計な音量形である。

【0090】表1のNo.3については、BL-S(積水化学(株)製)2、0gの酢酸エチル溶液に木発明の色素D-11を1、33g加えて溶解し、これに2%の涂料剤水溶液を加えて乳化分散し減圧にて酢酸エチルを

除去して得られた分散液を用いて下記の評価を行った、 【0091】比較3に関しても同様の操作にて分散液を 作製し、下記評価を行った。色調は目棋で評価した。 【0092】(耐光性)キセノンフェードメーターにて 24時間機射した後の試料の未哪射試料からの可視領域 極大吸収数果における反射スペラトル濃度の低下率で表

【0093】耐光性(%)=(爆射試料極大吸収波長濃度/未爆射試料極大吸収波長濃度)×100 【0094】 【表1】

No.	色素	色素量	溶媒1	溶媒 2	界面 活性剤1	イオン 交換水	耐光性	色 調	傷考
1	0-5	1.4	39	19	0.6	40.0	98	鮮明なイエロー	本発明
2	D-8	1.4	19.0	19	0.6	60.0	96	鮮明なイエロー	本発明
3	0-11	1.4	19.0	9.0	0.6	70.0	98	鮮明なマゼンタ	本発明
4	0-12	1.4	19.0	29	0.6	50.0	93	鮮明なシアン	本発明
5	D-15	1.4	19.0	9.0	0.6	70.0	97	鮮明なシアン	本発明
6	比較1	1.4	19.0	9.0	0.6	70.0	70	くすんだマゼンタ	比較
7	比較 2	1.4	19.0	9.0	0.6	70.0	18	鮮明なマゼンタ	比較
8	比較3	1.4	19.0	9.0	0.6	70.0	93	くすんだシアン	比較

【0095】溶媒1:ジエチレングリコール

溶媒2:トリエチレングリコールモノブチルエーテル

比較1:C. I. Acid Red 52 比較2:C. I. Direct Red 20

比較3:下記構造の色素 比較3 界面活性利1:Surfynol 465(Air Products and Chemicals In c. 製)

【0096】 【化13】

界面活性剤1:Surfynol 465(Air Products and Chemicals Inc.製)

【0097】本発明の試料が優れていることが分かる。 尚、被記録媒体として、スーパーファイン専用紙MJS P1のかわりに専用光沢フィルムMJSP4(セイコー エアソン社製)を使用した場合にも同様の良好な結果を 得た。 【0098】さらに、本アリンタにおける連続吐出試験 においても問題なく使用でき、本発明のインクの電気ー 機械変換方式に対しても問題なく使用できることを確認 した。比較3においては、吐出時に目詰まりし、更に得 られた画像もくすんだシアンであった。 【0099】実施例2

ボリマーとして、ボリビニルブチラール(積水化学製品 L-S、平均重合度:350)15g、本列明の金属舗 体色素(化合物例)-1)10g、及び精能をナチル15 0gをセパラブルフラスコに入れ、フラスコ内を證素置 接後、撹拌して上記ボリマー及び金属絹体色素を完全溶 解させか。

【0100】引き続き、更に、分散剤として、ラウリル 硫酸ナトリウム6g、水溶性ポリマーMP-203(ク シレ製)2gを含む水溶液150gを滴下して撹拌した 後、超音波分配機(UH-150型、株式会社エスエム テ一製)を用いて300秒間乳化した。その後、減圧下 で酢酸エチルを除去し、金酸樹林色素を含有するポリマ 一動子の水水物体のが終われます。10を得か、

【0101】以下、ポリマー、本発明の金属錯体色素、分散機を表2に記載の通りにした以外は、試料No.10と同様の操作により、ポリマー粒子の水分散体の試料No.11~No.24を得た。

【0102】比較1:試料No. 10において、本発明

の金属錯体色素のかわりに、SolventRed8を 10g用いた以外は試料No.10と同様の操作により ポリマー粒子の水分散体を得た。

【0103】得られたポリマー粒子の水分散体を150 μmの厚さを有する合成紙(製品名:ユポ FPG-1 50、王子油化(株)製)の上に60μmのアプリケー ターで塗布して乾燥し、試料No.10~24及び比較 例1を作製した.

【0104】(耐光性)実施例1と同様にして評価を行

【0105】(色調)10人のモニターによる目視評価

により 鮮やかな色:○ くすんだ色:△ 汚い色:× の3段階で評価を行った。 【0106】結果を以下に示す。

【0107】 【表2】

試料 No、	色素		ポリマー				分散機	211/1/14	
	色素番号	色素量	BL-S	S-3000	MP-203	PHMA	27 fix ffs	耐光性	色脚
10	D-1	10g	15g				UH-150	0	0
11	D-4	12g	15g				UH150	0	Ö
12	D-6	8g	15g				UH - 150	0	0
13	D-8	7.5g	15g				UH - 150	0	C
14	D-9	10g	10g	5g			UH - 150	0	0
15	D-11	10g	14g		1g		UH - 150	0	()
16	D-14	10g	149			19	UH-150	0	0
17	B-14	10g	15g				AG -03	0	0
18	D-15	10g	15g				LA82000	0	0
19	D-17	10g		15g			UH-150	0	0
20	D-18	10g			15g		UH-150	0	0
21	D-19	10.5g				15g	AG-03	0	0
22	D-20	10g	15g				LAB2000	0	0
23	D-21	10g	10g			5g	UH-110	0	0
24	D-23	8g		15g		_	UH-150	0	0
比較例1	Solvent Red8	10g	15g				UH 150	0	Δ

【0108】表2中、

S-3000 (ユーピロンS-3000): 三菱エンジ ニアリングプラスチィクス製

PMMA: デルベット560F、旭化成製

AG-03: TKロボミックスAG-03型、特殊機化 工業製

LAB2000:エスエムテー製

実施例3 実施例2で得られたボリマー粒子の水分散体を用い

ポリマー粒子の水分散体試料No. 10 80g ジエチレングリコール 10g グリセリン 9.8g

エマール20C (花王(株)製) からなる成分を混合し、得られた分散液を5ミクロンの

からなら取がを混合し、待られたが収収をうミノロンの フィルターによって評過し、ごみ及び粗大粒子を除去し てインクジェット用インクを得た。この水系インクを用 い、市販のエアソン製インクジェットプリンター(型番 0.2g PM-800)でコニカフォトジェットペーパーPho tolike QP光沢紙(コニカ株式会社製)に印字 試料No.30を得た。

【0109】印字試料No. 30において、実施例2で

得られたポリマー粒子の水分散体試料No. 10のかわりに試料No. 11~No. 24及び比較例1を10g 用いた以外は印字試料No. 30と同様の操作により、 印字試料31~44及び比較例2を得た。

【0110】得られた印字試料の耐光性と色調の評価結 果を表3に示す。

(耐光性、色調の評価)実施例2と同様に行った。 【0111】(平均粒径)コールターカウンターN4 (コールター社製)を用いて、平均粒径を測定した。 [0112] (日宇満度) 前記エアンと製インのジェットアリンク- (製番PM-800) を用い、前記と同じ コニカフォトジェットペーパーにベラ印字を行い、25 でで24時間自然乾燥させた後、その光学満度をマクベス満度片 マクベス社製、品番RD918) で測定した。

【0113】 【表3】

試料 No.	ポリマー粒子の水分散液	耐光性	色調	印字濃度	平均拉径(m)	備考
30	数料46.10	0	0	2.0	85	本発明
31	試料lo.11	0	0	2.1	97	本発明
32	試料%.12	0	0	2.0	203	本発明
33	部料No.13	0	0	2.2	83	本発明
34	試料16.14	0	0	2.1	114	本発明
35	試料No.15	0	0	2.3	81	本発明
36	試料No.16	0	0	2.1	82	本発明
37	証料No.17	0	0	2.3	85	本発明
38	証料No.18	0	0	2.1	81	本発明
39	新料No.19	0	0	2.2	83	本発明
40	制料No.20	0	0	2.1	87	本発明
41	自料No.21	0	0	2.0	80	本発明
42	13科No.22	0	0	2.1	83	本発明
43	試料No.23	0	0	2.2	102	本発明
44	题科4No.24	0	0	2.1	87	本発明
比較例 2	比较例2	0	Δ	1.3	82	比較例

【0114】 【発明の効果】実施例で実証した如く、本発明によるインク ポリマー粒子の水分散体及びインクジェット記録 用水系インクは色画像の耐光性に優れ、良好な色再現性 示し、且つ、色調に優れた効果を有する。

フロントページの続き

(72)発明者 三浦 紀生 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会 社内 Fターム(参考) 20056 FC01

2H086 BA55 BA59 BA60 4J039 BA38 BC06 BC33 BC34 BC44

> BC50 BC51 BC52 BC53 BC54 BC55 BC56 BC59 BC65 BC66